



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102332558 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 25

(21) 申请号 201110067954. 0

(22) 申请日 2011. 03. 22

(71) 申请人 东莞新能源科技有限公司

地址 523808 广东省东莞市松山湖科技产业
园区北部工业园工业西路 1 号

申请人 东莞新能源电子科技有限公司
宁德新能源科技有限公司

(72) 发明人 周铁刚 涂健 陈轩

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 曹玉平

(51) Int. Cl.

H01M 4/13(2010. 01)

H01M 4/139(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

(54) 发明名称

锂离子电池及其正极极片

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其是一种锂离子电池及其正极极片,包括集流体,涂覆在集流体上的底层,涂覆在底层上的顶层,两层组成正极材料层,所述的底层的压实密度较顶层的技术方案,具有相对高压实密度的底层经过冷压工序,颗粒会嵌入正极集流体中,与集流体具有良好的接触,明显改善低压实密度正极膜片与正极集流体接触阻抗大的问题,提高了锂离子电池的电化学性能,改善了充放电的倍率性能和循环性能。

1. 一种锂离子电池正极极片,包括集流体;涂覆在集流体上的底层,涂覆在底层上的顶层,两层组成正极材料层,其特征在于:所述的底层的压实密度较顶层的大。

2. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极极片,其特征在于:所述底层的厚度为0.01 μm ~30 μm 。

3. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极极片,其特征在于:所述底层的厚度为0.5 μm 。

4. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极极片,其特征在于:所述正极材料层内至少含有导电剂和粘结剂。

5. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极极片,其特征在于:所述导电剂和粘结剂在正极材料层中的固含量分别为0.1%~90%、0.1%~90%。

6. 根据权利要求5所述的一种锂离子电池正极极片,其特征在于:所述的粘结剂为聚偏二氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素(CMC)、橡胶(SBR)中一种或几种,其在正极材料层中的固含量为1%~75%。

7. 根据权利要求5所述的一种锂离子电池正极极片,其特征在于:所述导电剂为导电炭黑、气相碳纤维、纳米碳管中的一种或几种,其在正极材料层中的固含量为1%~75%。

8. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池正极极片,其特征在于:其制备方法包括以下步骤:首先,制备具有较高压实密度底层浆料,取粘结剂溶解于溶剂中,搅拌溶解充分后形成澄清溶液;向上述澄清溶液中加入导电剂和较高压实密度的底层活性物质,搅拌均匀的浆料涂布在正极集流体表面,蒸发除去溶剂,得到具有较高压实密度活性物质的极片,该极片经过冷压工序后备用;其次,制备相对较低压实密度的顶层浆料,取粘结剂溶解于溶剂中,搅拌溶解充分后形成澄清溶液;向上述澄清溶液中加入导电剂和相对较低压实密度的顶层活性物质,搅拌均匀的浆料涂布在底层的表面,蒸发除去溶剂,得到具有不同压实密度结构的正极极片。

9. 根据权利要求8所述的一种锂离子电池正极极片,其特征在于:所述底层的压实密度较顶层的压实密度大0.1克/立方厘米~5克/立方厘米。

10. 一种锂离子二次电池,该电池包括电池壳体、电极组和电解液,所述电极组和电解液密封在电池壳体内,所述电极组包括正极、负极以及位于正负极之间的隔离膜,其特征在于,所述正极为权利要求1-9中的任意一项所述的锂离子电池正极极片。

锂离子电池及其正极极片

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其是一种锂离子电池及其正极极片。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种具有较高能量密度和良好环保性能的电池,其具有能量高、可靠性高、加工性好等优点,因而逐渐被应用在便携式电子设备上。

[0003] 锂离子电池内的电芯一般包括相互叠加卷绕的正极片、隔离膜和负极片,隔离膜间隔于相邻的正、负极片之间以将两种极片绝缘,同时用于保持电解液。电芯及电解液都是放入电池壳内或包装膜内,用来保证锂离子电池在密闭的环境下可以正常工作。

[0004] 正极片包括一般采用铝箔制作的正极集流体和附着在正极集流体上、含有正极活性物质的正极膜片。正极活性物质间以及正极活性物质与铝箔依靠粘结剂粘接在一起。由于阴极活性物质自身的特性影响,譬如压实密度,而相对较低压实密度的正极材料(譬如磷酸铁锂,锰酸锂材料),因为自身较低的压实密度,导致正极活性材料即使在冷压之后其颗粒与集流体之间接触仍然不好(如图1),导致循环变差,倍率性能变差。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于:针对现有技术的问题而提供一种正极活性物质在冷压之后其颗粒与集流体之间具有良好接触和粘接性能的正极极片。采用该正极极片的锂离子电池其具有良好倍率性能,和良好的循环性能。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种锂离子电池正极极片,包括集流体;涂覆在集流体上的底层,涂覆在底层上的顶层,两层组成正极材料层,所述的底层的压实密度较顶层的大。

[0008] 其中,作为本发明进一步的限定,所述底层的厚度为 0.01um ~ 30um。

[0009] 其中,所述底层的厚度更进一步优选为 0.5um。

[0010] 其中,作为本发明进一步的限定,所述正极材料层内至少含有导电剂和粘结剂。

[0011] 其中,作为本发明进一步的限定,所述导电剂和粘结剂在正极材料层中的固含量分别为 1% ~ 90%、1% ~ 90%。

[0012] 其中,作为本发明进一步的限定,所述的粘结剂为聚偏二氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素(CMC)、橡胶(SBR)中一种或几种,其在正极材料层中的固含量进一步优选为 1% ~ 75%。

[0013] 其中,作为本发明进一步的限定,所述导电剂为导电碳黑、气相碳纤维、纳米碳管中的一种或几种,其在正极材料层中的固含量进一步优选为 1% ~ 75%。

[0014] 一种锂离子电池正极极片其制备方法包括以下步骤:首先,制备具有较高压实密度底层浆料,取粘结剂溶解于溶剂中,搅拌溶解充分后形成澄清溶液;向上述澄清溶液中加入导电剂和较高压实密度的底层活性物质,搅拌均匀的浆料涂布在正极集流体表面,蒸发除去溶剂,得到具有较高压实密度活性物质的极片,该极片经过冷压工序后备用;其次,制

备相对较低压实密度的顶层浆料,取粘结剂溶解于溶剂中,搅拌溶解充分后形成澄清溶液;向上述澄清溶液中加入导电剂和相对较低压实密度的顶层活性物质,搅拌均匀的浆料涂布在底层的表面,蒸发除去溶剂,得到具有不同压实密度结构的正极极片。

[0015] 其中,作为本发明更进步一步的限定,所述底层的压实密度较顶层的压实密度大 0.1 克 / 立方厘米 ~ 5 克 / 立方厘米。

[0016] 本发明还提供一种锂离子二次电池,该电池包括电池壳体、电极组和电解液,所述电极组和电解液密封在电池壳体内,所述电极组包括正极、负极以及位于正负极之间的隔离膜,所述正极为上述的锂离子正极极片。

[0017] 本发明的有益效果:本发明采用涂覆在集流体上的底层,涂覆在底层上的顶层,两层组成正极材料层,所述的底层的压实密度较顶层的大,该技术方案具有相对高压实密度的底层经过冷压工序,颗粒会嵌入正极集流体中,与集流体具有良好的接触,明显改善了低压实密度正极膜片与正极集流体接触阻抗大的问题,提高了锂离子电池的电化学性能,改善了充放电的倍率性能和循环性能。

附图说明

[0018] 下面结合附图和各个具体实施例,对本发明及其有益技术效果进行详细说明,其中:

[0019] 图 1 为本发明锂离子正极极片实施例 1 的电池在 25℃ 时以 0.5C 充电 0.5C 放电的循环曲线图;

[0020] 图 2 为本发明锂离子正极极片实施例 2 的电池在 25℃ 时以 0.5C 充电 0.5C 放电的循环曲线图;

[0021] 图 3 为无底层涂层技术锂离子正极极片在 25℃ 时以 0.5C 充电 0.5C 放电的循环曲线图;

[0022] 图 4 为本发明锂离子正极极片实施例 1 的电池 1C 放电倍率的测试曲线;

[0023] 图 5 为本发明锂离子正极极片实施例 1 的电池 3C 放电倍率的测试曲线;

[0024] 图 6 为本发明锂离子正极极片实施例 2 的电池 1C 放电倍率的测试曲线;

[0025] 图 7 为本发明锂离子正极极片实施例 2 的电池 3C 放电倍率的测试曲线;

[0026] 图 8 为现有技术的锂离子正极极片 1C 放电倍率的测试曲线;

[0027] 图 9 为现有技术的锂离子正极极片 3C 放电倍率的测试曲线。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例为本发明作进一步的说明。

[0029] 实施例 1:

[0030] 首先制备具有较高压实密度底层浆料,取粘结剂 PVDF 溶解于溶剂中,搅拌溶解 NMP 充分后形成澄清溶液;向上述澄清溶液中加入 Super-P(导电碳黑)导电剂和较高压实密度(压实密度 4.2 克 / 立方厘米)钴酸锂的底层活性物质,其中钴酸锂、Super-P(导电碳黑)、PVDF 按照质量比例为 95.0 : 3.0 : 2.0,固含量 70%,搅拌均匀的底层浆料涂布在正极集流体表面,蒸发除去溶剂,涂布厚度 10 微米,得到具有较高压实密度活性物质的极片,该极片经过冷压工序后备用。

[0031] 其次,制备相对较低压实密度的顶层浆料,取 PVDF 粘结剂溶解于 NMP(N-甲基吡咯烷酮)溶剂中,搅拌溶解充分后形成澄清溶液;向上述澄清溶液中加入 Super-P(导电碳黑)导电剂和相对较低压实密度(压实密度 2.2 克/立方厘米)的磷酸铁锂顶层活性物质,其中磷酸铁锂、Super-P(导电碳黑)、PVDF 按照质量比例为 85.0 : 5.0 : 10.0,搅拌均匀的浆料涂布在底层的表面,蒸发除去溶剂,得到具有不同压实密度结构的正极极片。该正极极片根据设计尺寸进行分切(即将负极片剪裁、切割成所需要大小的尺寸),再将 0.1mm 厚的极耳铝条制成的正极极耳焊接接在铝箔上,制得正极片,见图 2。

[0032] 制备负极片:将石墨、Super-P、CMC(水基粘结剂,羧甲基纤维素)、SBR(Styrene Butadiene Rubber,一种橡胶)按照质量比 95.5 : 1.5 : 1.5 : 1.5 加入去离子水中,混合且搅拌均匀得到具有一定流动性的浆料,再将上述浆料涂覆在 9 μ m 厚的金属铜箔的两面,烘干成具有一定柔度的负极片。然后经过冷压、分切(即将负极片剪裁、切割成所需要大小的尺寸),再将用 0.1mm 厚的镍片制成的负极极耳焊接接在铜箔上,制得负极片。

[0033] 制备锂离子电池:把制作好的正极片、负极片和隔离膜(隔离膜可采用聚丙烯(PP)-聚乙烯(PE)-聚丙烯(PP)三层复合薄膜或聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE)单层薄膜)通过卷绕方式制成裸电芯,然后将电芯装入电池包装壳(铝塑复合膜,铝壳或者钢壳)中,向其内注入电解液(电解液是以六氟磷酸锂(LiPF₆)为锂盐,以 20%的碳酸乙烯酯、30%的碳酸甲乙酯和 50%的碳酸二甲酯为溶剂),再经化成、陈化等工艺制得成品电池。

[0034] 对按本实施例制得的多个锂离子电池样品进行容量测试,测试结果参见表 1。

[0035] 表 1 实施例 1 的电池容量测试结果

[0036]

样品序号	充 / 放电倍率	容量数据 (mAh)
1	0.5C/0.5C	1052
2	0.5C/0.5C	1058
3	0.5C/0.5C	1056
4	0.5C/0.5C	1051
5	0.5C/0.5C	1053
6	0.5C/0.5C	1057

[0037] 实施例 2 :

[0038] 本实施例与实施例 1 不同之处在于:所述的正极的粘接剂为 CMC,其在正极材料层的固含量为 15%,并将正极极片,负极极片和隔膜采用堆叠的方式制作裸电芯,其它与实施例 1 相同,这里不再赘述。

[0039] 对按本实施例制得的多个锂离子电池样品进行容量测试,测试结果参见表 2。

[0040] 表 2 实施例 2 的电池容量测试结果

[0041]

样品序号	充 / 放电倍率	容量数据 (mAh)
1	0.5C/0.5C	1056
2	0.5C/0.5C	1057
3	0.5C/0.5C	1051
4	0.5C/0.5C	1054
5	0.5C/0.5C	1054
6	0.5C/0.5C	1056

[0042]

[0043] 比较实施例 1 :

[0044] 请参照表 3 为了便于说明,以下结合现有技术锂离子电池的电池容量的测试结果详细描述本发明的技术效果。其中,现有技术锂离子电池以 16 μm 厚的铝箔为正极集流体,正极极片采用钴酸锂的活性物质单层涂布,其它负极极片、锂离子电池制造材料和步骤与实施例 1 相同,这里不再赘述。电池容量的测试结果见表 3。

[0045] 表 3 传统锂离子电池的电池容量测试结果

[0046]

样品序号	充 / 放电倍率	容量数据 (mAh)
1	0.5C/0.5C	1050
2	0.5C/0.5C	1052
3	0.5C/0.5C	1050
4	0.5C/0.5C	1058
5	0.5C/0.5C	1056
6	0.5C/0.5C	1053

[0047] 通过表 1 至表 3 的对比可以看出,使用本发明制作的锂离子电池容量与传统工艺相当。

[0048] 请参阅图 1 至 3,可以对比看出,使用本发明实施例 1 和 2 制作的锂离子电池在 25°C 下,以 0.5C 充电、0.5C 放电时,循环性能较好。

[0049] 从图 4-7 与图 8-9 对比可以看出,利用本发明技术所制的锂离子电池,除具有良好的循环性能外,还具有良好的放电倍率性能。

[0050] 实施例 3,与实施例 1 不同之处在于:将底层涂布层厚度更改为 30 微米,其它与实施例 1 相同,这里不再赘述。

[0051] 实施例 4,与实施例 1 不同之处在于:将底层涂布层厚度更改为 0.01 微米,其它与实施例 1 相同,这里不再赘述。

[0052] 实施例 5,与实施例 1 不同之处在于:将底层涂布层浆料固含量更改为 75%,其它与实施例 1 相同,这里不再赘述。

[0053] 实施例 6,与实施例 1 不同之处在于:将底层涂布层浆料固含量更改为 1%,其它与实施例 1 相同,这里不再赘述。

[0054] 实施例 7,与实施例 1 不同之处在于:将底层涂布层浆料导电剂更改为气相碳纤维,其它与实施例 1 相同,这里不再赘述。

[0055] 实施例 8,与实施例 1 不同之处在于:将底层涂布层浆料导电剂更改为纳米碳管,其它与实施例 1 相同,这里不再赘述。

[0056] 实施例 9,与实施例 1 不同之处在于:将底层涂布层浆料活性物质更改为亚微米结构的钴酸锂,固含量 1%,压实密度 0.1 克/立方厘米;上层活性物质更改为纳米结构的磷酸铁锂,压实密度 0.05 克/立方厘米,其它与实施例 1 相同,这里不再赘述。

[0057] 实施例 10,与实施例 1 不同之处在于:将底层涂布层浆料活性物质更改为压实密度为 4.5 克/立方厘米的钴酸锂,上层活性物质更改为磷酸铁锂,其它与实施例 1 相同,这里不再赘述。

[0058] 综上所述,本发明采双层涂布层的正极极片代替传统锂离子电池的单层涂布的正极极片,明显改善了锂离子电池的放电倍率性能,提高了锂离子电池的电化学性能。

[0059] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式适当的变更和修改。因此,本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。

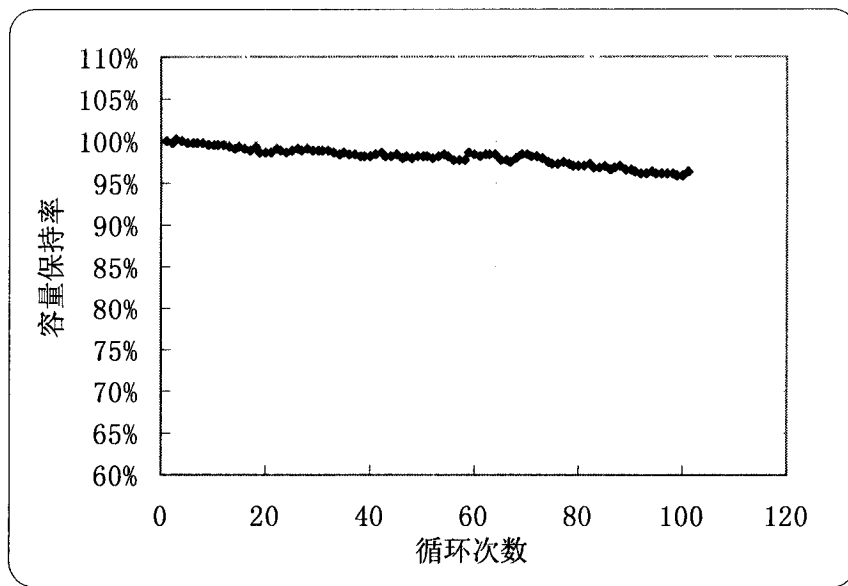


图 1

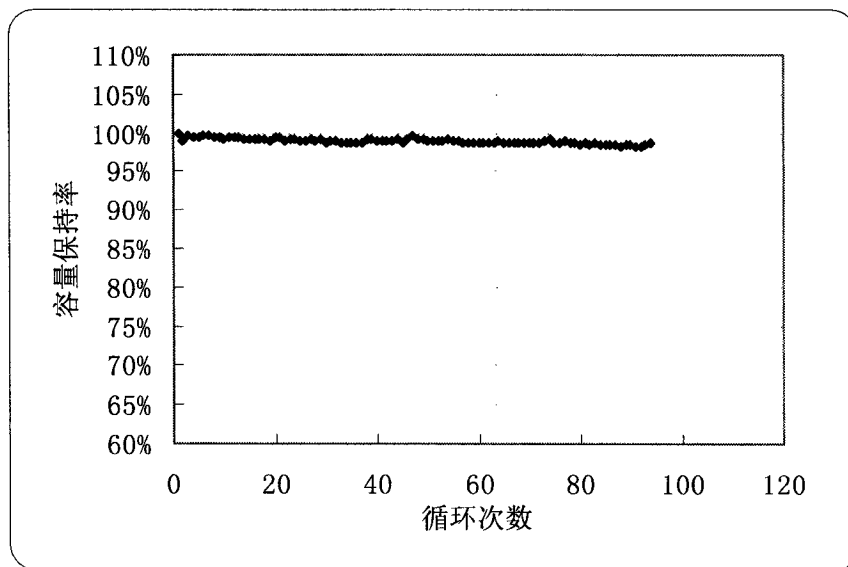


图 2

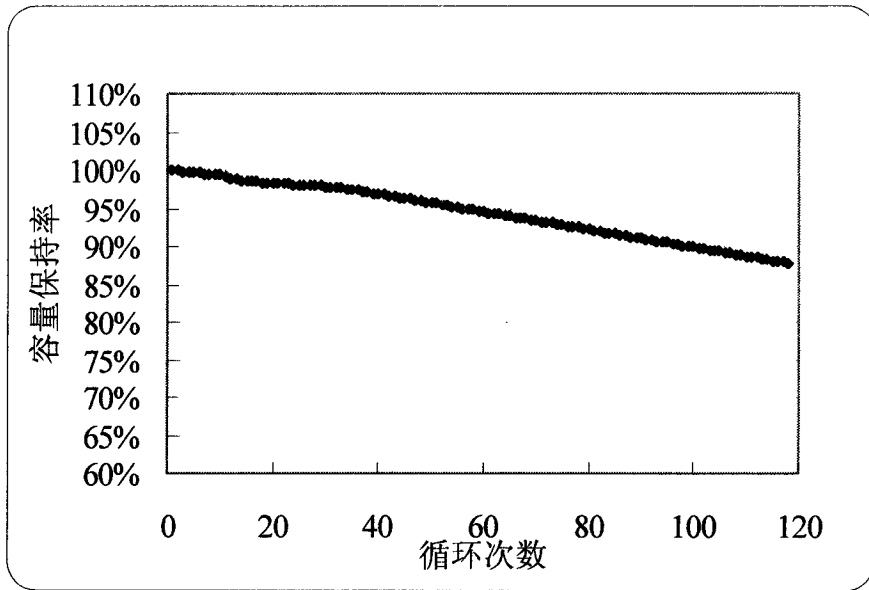


图 3

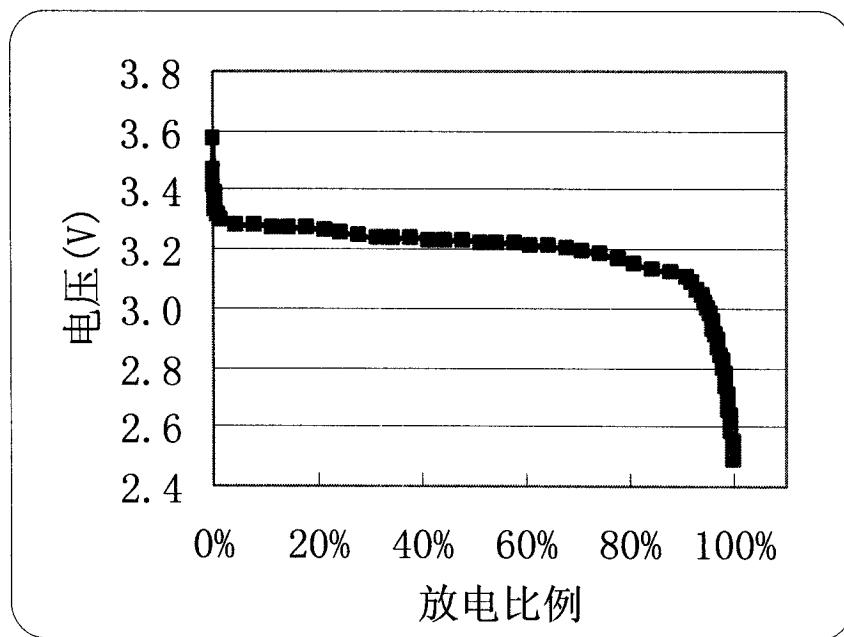


图 4

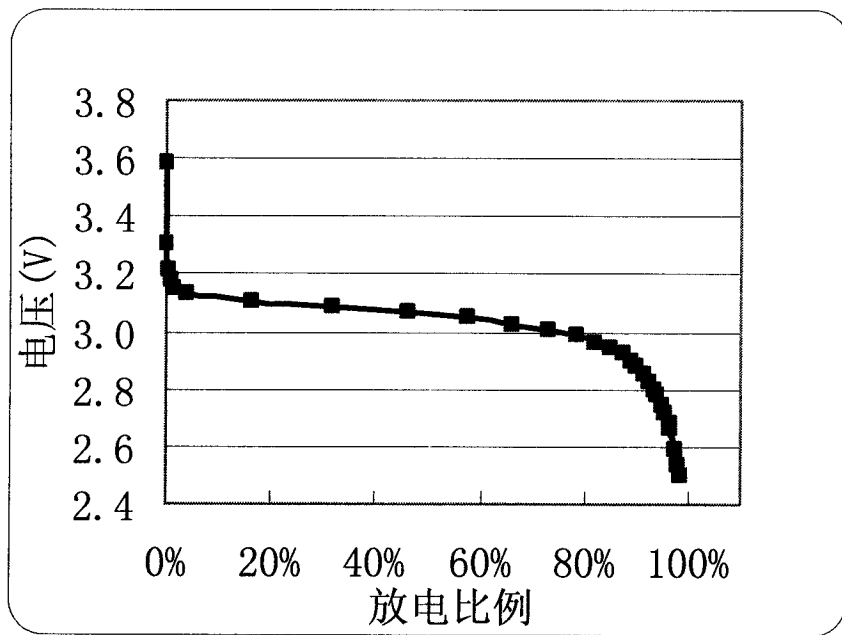


图 5

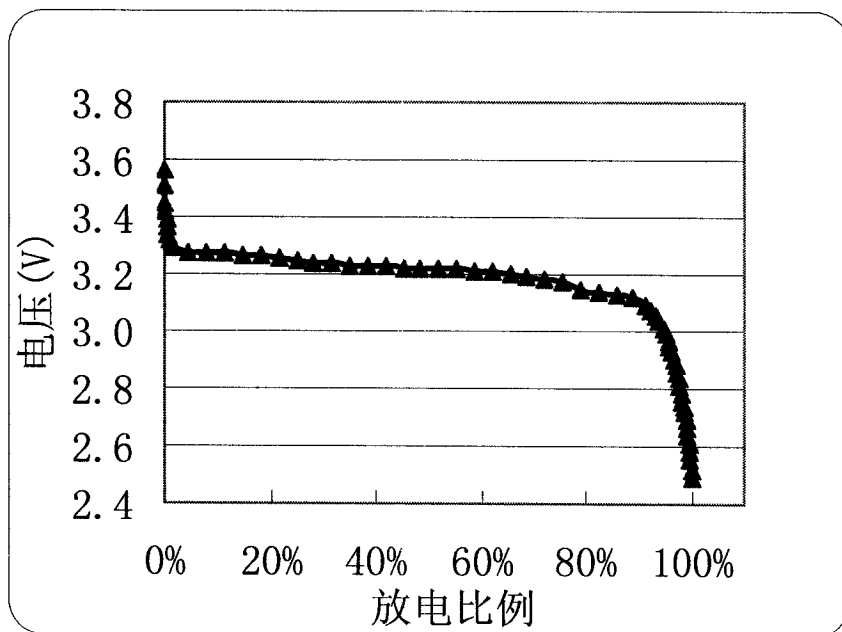


图 6

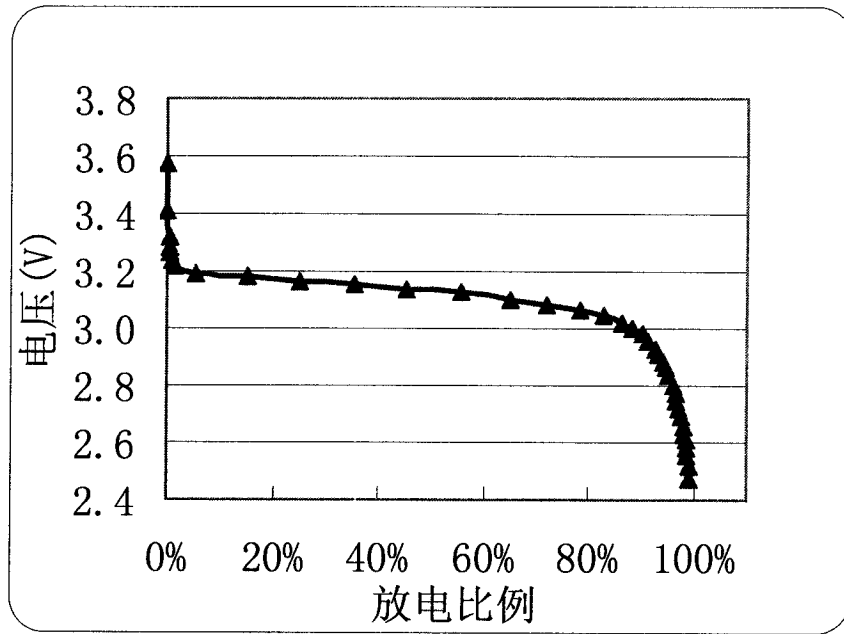


图 7

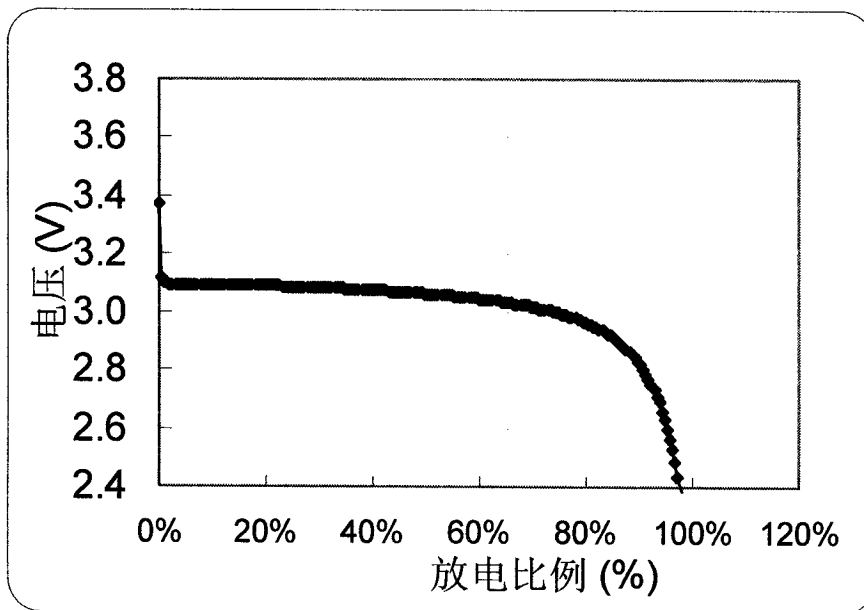


图 8

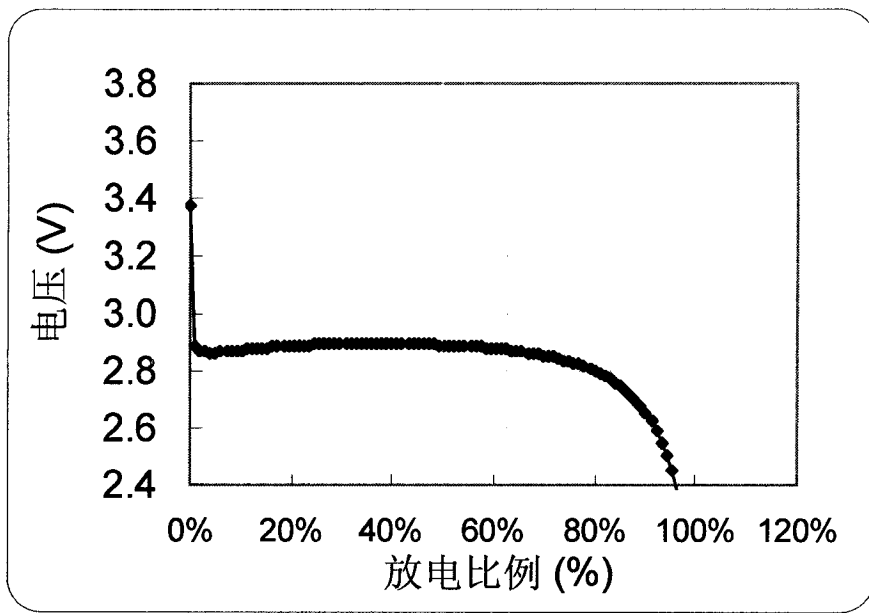


图 9